# Einige Dampfdruck- und Dampfdichtebestimmungen mit einem neuen Quarzmanometer.

## Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doktorwürde

der hohen

**philosophischen Fakultät der Kgl. Universität Breslau**

vorgelegt

und mit ihrer Genehmigung veröffentlicht

von

**G. E. Gibson**
(Carnegie Fellow 1911).

---

**Montag, den 18. Dezember 1911, 12½ Uhr**

im Musiksaal:

Vortrag:

**Moderne Anschauungen über das Atom**

und

**Promotion.**

**Breslau 1911.**

Druck von Grass, Barth & Comp. (W. Friedrich) in Breslau.

Gedruckt mit Genehmigung der hohen philosophischen Fakultät der Kgl. Universität Breslau.

Referent: Prof. **Dr. Lummer.**
Korreferent: Prof. **Dr. Pringsheim.**

---

Examen rigorosum: **28. Juli 1911.**

Meinen Eltern

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41543115_0168

Die Veranlassung zu vorliegender Arbeit war das Problem, eine einwandfreie Methode zur Bestimmung des Dampfdruckes von Salmiak in absolut trockenem Zustande zu finden. Seit Baker[1]) im Jahre 1894 die Tatsache konstatiert hat, daß Salmiak in vollkommen trockenem Zustande undissoziiert verdampft und dabei einen Dampfdruck von derselben Größenordnung wie die feuchte Substanz besitzt, ist diese Erscheinung von mehreren Forschern untersucht worden.

Der einzige, dem es bis jetzt gelungen ist, den Bakerschen Versuch zu wiederholen, war Johnson[2]). Um die Dampfdrucke zu bestimmen, benutzte er ein spiralförmiges Manometer aus Hartglas. Zur Bestimmung der Dampfdichte war eine Hartglaskugel von bekanntem Volumen an das Manometer angeschmolzen. Bei einem bekanntem Druck wurde diese abgeschmolzen, und die Menge des in ihr enthaltenen Salmiaks durch Titration ermittelt.

Es wurden zwei Versuche mit durch Phosphorpentoxyd getrocknetem Salmiak durchgeführt. Bei dem ersten Versuche mußte man annehmen, daß die Trocknung nicht vollständig war, da sich die Substanz genau so verhielt wie gewöhnlicher feuchter Salmiak. Bei dem zweiten Versuche erhielt man die erwartete doppelte Dampfdichte des getrockneten Salmiaks, und die Dampfdruckbestimmung ergab eine Kurve, die mit derjenigen des feuchten Salmiaks innerhalb der Beobachtungsfehler übereinstimmte.

Da dieses Resultat auf der Richtigkeit einer einzigen Titration von 7 . 5 mg Salmiak beruht, ist es von großer Wichtigkeit, den Versuch zu wiederholen.

An der Methode von Johnson ist folgendes zu kritisieren: Erstens wurde die Wasserhaut, die bei gewöhnlicher Temperatur sehr fest an Glasflächen anhaftet, nicht vor der Trocknung vollständig entfernt, wie dies Baker immer durch Erhitzen auf Rotglut bei Durchleiten eines Stromes trockener Luft getan hat. Zweitens bleibt der Salmiak während der Trocknung durch eine lange dünne Glasröhre, durch welche der Wasserdampf nur langsam diffundieren kann, von dem Phosphorpentoxyd getrennt. Auch ist das Spiralmanometer für Trockenversuche wenig geeignet, da es eine

---

1) Chem. Soc. Trans. 65 p. 611 (1894).
2) Zeit. Phys. Chem. 61 p. 457 (1908).

große Glasoberfläche mit langen, schmalen Windungen besitzt, welche die Diffusion und daher auch die Trocknung sehr erschweren. Wenn man sich diese Umstände vergegenwärtigt, ist es nicht erstaunlich, daß es Johnson nur einmal gelang, den undissoziierten Salmiak zu erhalten.

Seit dem Versuch von Johnson hat sich eine Polemik über die Theorie dieses Versuches erhoben, die auch heute noch nicht zu einem Abschlusse gekommen ist. Abegg glaubte einen Widerspruch mit der Theorie der heterogenen Gleichgewichte in dem Versuche von Baker zu finden, da nach der Theorie der Partialdruck der undissoziierten $NH_4Cl$ Moleküle in dem Dampfe des feuchten Salmiaks äußerst klein sein muß, und man daher unter der Annahme, daß der Bodenkörper durch die Trocknung nicht geändert wird, einen äußerst kleinen Dampfdruck bei der trockenen Substanz zu erwarten hat.

Van Laar meinte hierin keinen Widerspruch zu finden, weil man die dissoziierten und undissoziierten Moleküle im Dampfe als allotrope Modifikationen auffassen könne. Die Unzulässigkeit dieser Erklärung ist von verschiedenen Autoren gezeigt worden, und braucht hier nicht näher erörtert zu werden. Von Wegscheider ist eine mögliche Deutung des Bakerschen Versuches gegeben worden.

Er nahm an, daß der feste Salmiak in zwei allotropen Modifikationen bestehen könne, deren Umwandlungspunkt bei einer Temperatur liegt, bei der Salmiak noch keinen meßbaren Dampfdruck besitzt. Durch die Trocknung wird die Umwandlung verhindert, so daß wir es mit einer metastabilen Form des Salmiaks, welche undissoziiert verdampft, zu tun haben. In der Tat gibt es zwei Modifikationen von Salmiak, deren Umwandlungspunkt bei etwa 160° liegt.

Es wird aber im folgenden gezeigt werden, daß die Wegscheidersche Hypothese trotzdem nicht imstande ist, die beobachteten Tatsachen zu erklären.

Dieses läßt sich am besten an der Fig. (I) klar machen. Die Kurven sind durch Rechnungen, welche weiter unten angegeben sind, erhalten worden.

Die unterste Kurve stellt den angenäherten Verlauf des Partialdruckes der $NH_4Cl$ Moleküle mit der Temperatur dar. Die Ordinaten sind bei dieser Kurve um das Zehnfache vergrößert. Bei 160° C., wo die Umwandlung stattfindet, ist der Partialdruck der $NH_4Cl$ Moleküle von der Größenordnung 0,0061 mm Hg.

Die obere Kurve ist die Totaldampfdruckkurve des gewöhnlichen feuchten Salmiaks. Unterhalb 160 ° C. ist sie noch nicht experimentell untersucht worden. Bei dem Umwandlungspunkte ist die Dissoziation, wie weiter unten gezeigt wird, noch sehr vollkommen, so daß die $NH_4Cl$ Partialdruckkurve noch sehr weit von der Gesamtdruckkurve entfernt ist.

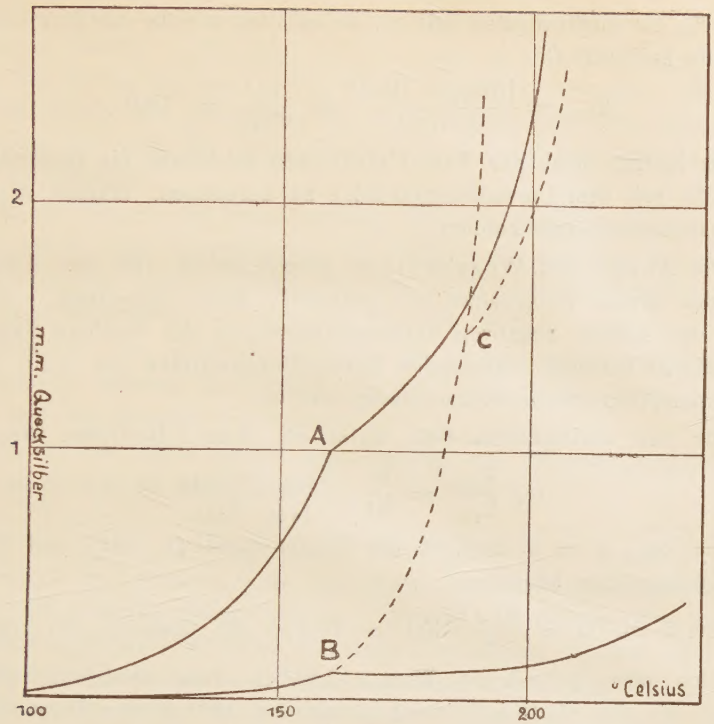


Fig. (I).

Aus dem Verlauf der Dampfdruckkurve des trockenen Salmiaks (nach Johnson) berechnet man mittelst der Clausiusschen Gleichung, daß dieser bei 160° C., auch einen Dampfdruck von ungefähr einem Millimeter Quecksilber besitzt. Die Dampfdruckkurve des trockenen Salmiaks geht also durch den Punkt A Fig. (I), während die Partialdruckkurve der $NH_4Cl$ Moleküle durch den viel tiefer liegenden Punkt B gehen muß.

Die Wegscheidersche Erklärung könnte nur dann zutreffen, wenn A und B sehr wenig von einander entfernt wären, denn nur dann könnte, bei dem Umwandlungspunkte, der Partialdruck der undissoziierten $NH_4Cl$ Moleküle im feuchten Dampfe dem Gesamtdruck des trockenen Salmiaks gleich sein. Der Dissoziationsgrad des feuchten Salmiaks könnte z. B. so stark mit der Temperatur abnehmen, daß der Dampf bei 160° C. als fast undissoziiert angesehen werden könnte.

In diesem Falle wäre die Wegscheidersche Erklärung mit den Tatsachen vereinbar. Es wird aber jetzt gezeigt werden, daß dieses nicht der Fall ist, und daß somit die Wegscheidersche Erklärung in ihrer ursprünglichen Form nicht stichhaltig ist.

Aus meinen Dampfdichtmessungen (siehe S. 21) geht hervor, daß feuchter Salmiak bei 300° C. mindestens zu 99 % dissoziiert ist. Nehmen

wir 99 % als ungünstigsten Fall an, so erhalten wir für die Dissoziationskonstante bei 300° C.

$$K_{300} = \frac{[NH_3] \cdot [HCl]}{[NH_4Cl]} = \frac{p_1^2}{RTp_0} = 12{,}9$$

Um hieraus nach der Van t'Hoffschen Gleichung die Dissoziationskonstante bei dem Umwandlungspunkte zu berechnen, müssen wir erst die Dissoziationswärme kennen.

Wie Abegg und Wegscheider gezeigt haben, läßt sich diese mit Hilfe des ersten Hauptsatzes aus bekannten Daten berechnen. Sie ist gleich der halben negativen Verdampfungswärme des feuchten Salmiaks, wenn die in Betracht kommenden Umwandlungswärmen als klein gegen die Verdampfungswärme vernachlässigt werden.

Für den vorliegenden Fall lautet die Van t'Hoffsche Gleichung

$$\log \frac{K_{300}}{K_{160}} = \frac{D}{Rf} \cdot \frac{T_{300} - T_{160}}{T_{300} \cdot T_{160}}$$

wo $f = \log_{10} e = 2 . 303$, R die Gaskonstante (1 . 991) und D die Dissoziationswärme bedeutet.

Setzen wir $D = \frac{40 . 3}{2}$ Kal. = 20,150 cal. (siehe S. 19) und für $K_{300}$ den oben gefundenen Wert (12,9) in diese Gleichung ein, so erhalten wir für die Dissoziationskonstante bei 160° C. den Wert 0,0429.

Der Gesamtdruck, $P_{160}$, des feuchten Salmiaks bei 160° C. ist ungefähr 1 mm Hg.

Für den Partialdruck, $p_1$, der $NH_3$ oder HCl Moleküle und den Partialdruck, $p_0$, der undissoziierten $NH_4Cl$ Moleküle, haben wir also folgende zwei Gleichungen

$$\frac{p_1^2}{RTp_0} = K_{160} = 0{,}0429$$

$$2p_1 + p_0 = P_{160} = 1.$$

Durch Elimination von $p_1$ erhalten wir für $p_0$ die Gleichung

$$p_0^2 - (2P_{160} + 4RTK_{160}) + P_{160}^2 = 0,$$

woraus sich $p_0$ zu 0,0061 mm Hg berechnet.

Der Dampf ist also immer noch sehr weitgehend dissoziiert, so daß die Punkte A und B, wie sie in Fig. (I) gezeichnet sind sehr weit auseinander liegen müssen.

Durch eine Erweiterung der Wegscheiderschen Erklärung könnten wir den Widerspruch beseitigen.

Mit Wegscheider machen wir die Annahme, daß die Dissoziation des Dampfes und die Umwandlung des festen Salmiaks durch die Trocknung verhindert wird. Oberhalb 160° C. haben wir es mit einer metastabilen Form des Salmiaks zu tun. Ihre Dampfdruckkurve stimmt

unterhalb 160° C. mit der Partialdruckkurve der undissoziierten $NH_4Cl$ Moleküle überein. Oberhalb 160° C. muß die metastabile Kurve oberhalb der Partialdruckkurve der $NH_4Cl$ Moleküle verlaufen. Sie ist in Fig. (I) durch die gestrichelte Kurve BC angedeutet. Wir nehmen die Kurve BC so steil an, daß sie die Gesamtdruckkurve noch unterhalb 200° C. schneidet.

In der Gegend des Schnittpunktes dieser beiden Kurven nehmen wir (etwa bei C) eine Umwandlung des trockenen Salmiaks an, wodurch die gestrichelte Kurve in ihrem weiteren Verlauf mit der Dampfdruckkurve des feuchten Salmiaks zur Deckung gebracht wird.

Dies ist die einfachste Deutung der beobachteten Tatsachen. In Wirklichkeit können die Verhältnisse viel komplizierter liegen. Hierüber kann nur das Experiment entscheiden.

Es ist vor allen Dingen sehr wichtig, die Versuche von Johnson und von Baker zu wiederholen.

## Die Versuchsanordnung.

Seit E. Ladenburg[1]) ein Manometer aus einem spiralförmigen Glasgefäß mit elastisch deformierbaren Wänden konstruierte, sind von verschiedenen Autoren ähnliche Apparate beschrieben worden. Bei allen Versuchen, bei welchen es darauf ankommt, Drucke von Gasen, welche Quecksilber angreifen, zu bestimmen, oder bei welchen man genötigt ist, bei hohen Temperaturen zu arbeiten, ist ein solches Manometer unentbehrlich. Bodenstein[2]) war der erste, der Quarzglas zu diesem Zwecke benutzte; doch ist die von ihm beschriebene Form gegen Erschütterung sehr empfindlich und außerdem sehr zerbrechlich, wenn das Manometer auf weniger wie 2—3 mm Hg empfindlich sein soll.

Verfasser ist es gelungen, ein Quarzmembranmanometer zu konstruieren, welches bei einer Empfindlichkeit von $^1/_{10}$ mm Quecksilbersäule einen Überdruck von 200 mm Quecksilbersäule auf die Membran verträgt, ohne zerstört zu werden. Das Manometer ist bis 1100° C. vollkommen brauchbar; bei Temperaturen über 1200° C. jedoch fängt der Quarz an, seine elastischen Eigenschaften zu verlieren, und die Membran kann daher bei solch hohen Temperaturen nicht mehr benützt werden.

Das Manometer ist in Fig. (II) abgebildet. Die Membran a wird hergestellt, indem auf einer 3 mm starken Quarzröhre eine dünnwandige Kugel geblasen wird, welche alsdann mit einer Stichflamme, wie gezeichnet, abgeflacht wird. Auf der so erhaltenen Membran liegt mit sachtem Druck das Quarzkügelchen b, welches an eine kleine planparallel geschliffene Quarzplatte c angeschmolzen ist, auf. Durch einen etwa 1 mm langen

---

1) Ber. d. deutschen phys. Ges. 1906, 8, 20.

2) Zeitschr. phys. Chem. 1908, 61, 457.

und 0,1 mm starken Quarzstab d ist das Kügelchen mit dem stärkeren Quarzstab e verbunden, welcher seinerseits an das Rohr f fest angeschmolzen ist. Die Quarzplatte c wird möglichst senkrecht zur Achse des Manometers justiert, so daß das Kügelchen b womöglich zentrisch auf der Membran und in Berührung mit ihr liegt. Während des Justierens wird durch Saugen ein geringer Unterdruck im Inneren des Manometers verursacht, wodurch die Membran aus ihrer Gleichgewichtslage nach innen verschoben wird. Läßt man nach vollendeter Justierung den Druck sich wieder ausgleichen, so kehrt die Membran in ihre ursprüngliche Lage zurück und schiebt das Quarzplättchen ein wenig nach außen. Hierdurch wird die Elastizität des Quarzstäbchens d ins Spiel gebracht, wodurch die Quarzplatte auch auf Bewegungen der Membran nach innen reagieren kann.

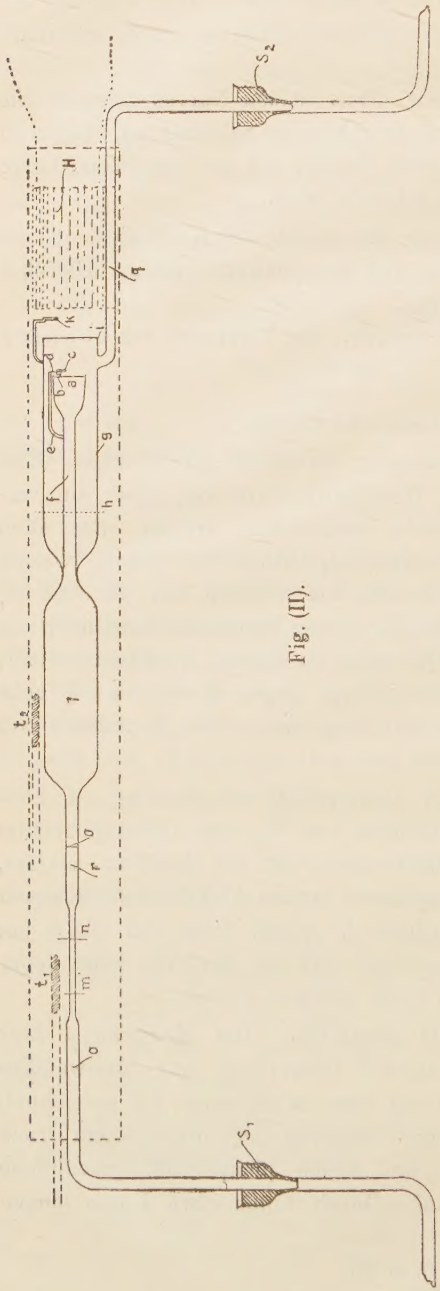


Fig. (II).

Alsdann wird die Hülse g bei h angeschmolzen. Sie besteht aus einem 20 mm starken Quarzrohr, welches bei i durch eine angeschmolzene planparallel geschliffene Quarzplatte luftdicht verschlossen ist. Auf das Quarzplättchen c wird durch eine Linse das Licht eines Nernstbrenners gerichtet. Der reflektierte Strahl wirft auf einen Schirm aus Mattglas ein Bild des Nernststiftes, welches sich nach rechts oder links bewegt, je nachdem sich die Membran nach außen oder nach innen durch die Druckverschiedenheiten verbiegt. Um die Nulllage festzustellen, wird ein unbewegliches Quarzblättchen k an der Hülse durch ein angeschmolzenes

etwa 2 mm starkes Quarzstäbchen befestigt. Dieses Plättchen wirft ein zweites Bild des Nernststiftes auf den Schirm und wird so justiert, daß beide Bilder, das bewegliche und das unbewegliche, genau übereinander gelagert sind. Anfänglich wurden beide Plättchen mit einer spiegelnden Platinschicht überzogen, doch erwies sich dieses als überflüssig, da die blanken Plättchen selbst schon genügend stark reflektierten.

Das Justieren des unbeweglichen Spiegelchens k geschieht, indem man das Quarzstäbchen mit einer Stichflamme erweicht und das Plättchen mit einer Pinzette hin und her dreht, bis beide Bilder auf dem Schirm beinahe zusammenfallen. Die Feinjustierung wird durch Drehen der Nernstlampe um eine Achse senkrecht zum Stift bewirkt, wodurch die Bilder auf dem Schirm relativ zu einander bewegt werden, bis die Grenzen des Nernststiftes in beiden Bildern miteinander eine ununterbrochene Linie bilden. Bei dieser Einstellung macht sich die kleinste Bewegung des einen Bildes als eine Diskontinuität in der Linie bemerkbar.

Die zu untersuchende Substanz wird in das Gefäß 1 gebracht, welches alsdann durch Anschmelzen an den mit Quecksilber gedichteten Glas- und Quarzschliff $s_1$ mit der Pumpe in Verbindung gebracht wird. Die Hülse wird durch einen ähnlichen Schliff $s_2$ mit dem Druckregulierapparat, welcher weiter unten beschrieben wird, verbunden. Der Apparat wird alsdann evakuiert, wobei der Druck auf beiden Seiten der Membran gemeinsam sinken muß, da diese einen Überdruck von mehr als etwa 200 mm Quecksilber nicht verträgt. Ist das nötige Vakuum erreicht, so wird bei m abgeschmolzen und ein elektrischer Ofen über das Manometer geschoben. Das Einlegerohr, welches in diesen Versuchen aus Feinsilber bestand, um eine möglichst gleichmäßige Temperatur zu erzielen, ist in der Fig. (II) durch die gestrichelte Linie angedeutet.

Die Anordnung vor Beginn eines Versuches ist in Fig. (III) abgebildet. Alle Hähne sind offen, und der Dreiweghahn $h_3$ wird so gestellt, daß das Gefäß R durch den Calciumchloridturm C mit der Luft in Verbindung steht. Alsdann wird durch Saugen an dem Hahn $h_1$ das Quecksilber in das Gefäß $R_2$ getrieben, bis dies ganz mit Quecksilber gefüllt ist. $h_1$ wird nun geschlossen und der Dreiweghahn $h_3$ um $180^0$ C gedreht, sodaß der Apparat jetzt von der äußeren Luft abgeschlossen ist. Nun wird die Kapselpumpe K in Gang gesetzt, wodurch der Druck in dem ganzen Apparat in einigen Minuten auf weniger als $^1/_{10}$ mm sinkt. Sobald dieser Zustand erreicht ist, wird das Innere des Manometers, welches die zu zu untersuchende Substanz enthält, bei m mittels des Sauerstoffgebläses abgeschmolzen. Die Hähne $h_4$ und $h_6$ werden nun geschlossen, und der Ofen, wie oben erwähnt, über das Manometer geschoben. Diese Operation wird durch den Umstand wesentlich erleichtert, daß die Quarzröhren in den Schliffen $s_1$ und $s_2$ auch im evakuierten Zustand gedreht werden können, ohne daß Luft oder Quecksilber in den Apparat dringt.

Bei Dampfdruckmessungen wird die Temperatur durch ein Platinwiderstandsthermometer in der Stellung $t_1$ (Fig. II) gemessen. Um das Niederschlagen von Kristallen der Substanz auf die Membran zu verhindern,

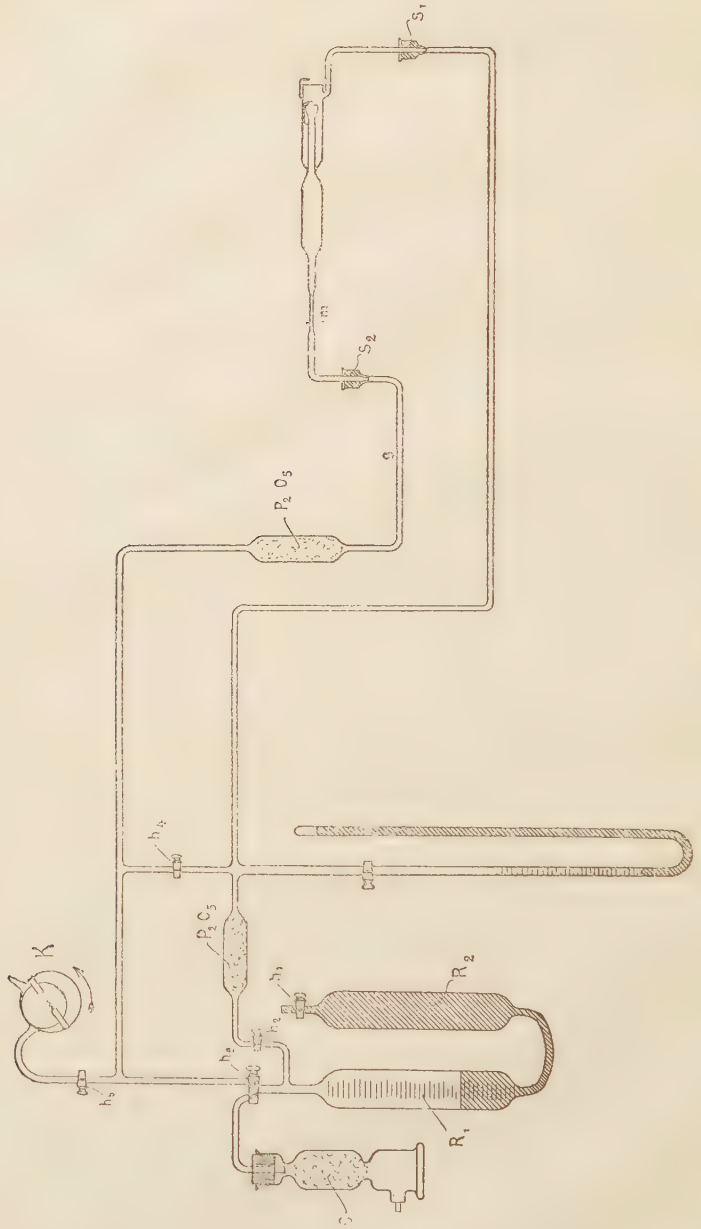


Fig. (III).

wird ein kleiner Heizkörper, H, der durch die gestrichelte Spirale in Fig. (II) angedeutet ist, vor der Membran in den Ofen gebracht, wodurch

dieses Ende des Ofens auf eine etwas höhere Temperatur gebracht wird. Der kleine Heizkörper besteht aus einer in feuerfeste Porzellanmasse eingebetteten Platindrahtspule, die parallel zur Achse einen Ausschnitt besitzt, in welchen das Quarzrohr q hineinpaßt. Die Spule muß also parallel und nicht wie gewöhnlich senkrecht zur Achse gewickelt werden. Die kälteste Stelle des Manometers ist die äußerste Spitze m des Quarzrohres r. Demgemäß sublimiert die zu untersuchende Substanz hierher, sobald der Ofen geheizt wird. Bei Dampfdruckmessungen wird die Temperatur an dieser Stelle gemessen, während bei Dampfdichtebestimmungen das Thermometer in die Lage $t_2$ gebracht wird, welche bei 500° C eine um ungefähr 5° höhere Temperatur besitzt als $t_1$. Die Fehler bei der Temperaturmessung werden weiter unten an der Hand der einzelnen Bestimmungen besprochen werden.

Vor Beginn der Messung wird der Hahn $h_2$ Fig. (III) geschlossen, und durch das Evakuieren ist nun das Quecksilberniveau in den beiden Gefäßen $R_1$ und $R_2$ gleich geworden. Sobald sich ein Ausschlag der Membran zeigt, wird durch vorsichtiges Drehen des Dreiweghahnes $h_3$ ein wenig Luft in das Gefäß $R_1$ gebracht, bis das Niveau des Quecksilbers um einige Zentimeter gefallen ist. Wurde aus Versehen zu viel Luft hereingelassen, so dreht man den Dreiweghahn zurück und entfernt Luft mittelst der Kapselpumpe, bis der gewünschte Druck in $R_1$ erreicht ist. Erst jetzt wird der Hahn $h_2$ vorsichtig geöffnet, wodurch Luft in die Hülse des Manometers hineingelassen wird, bis die Membran wieder in die Nulllage zurückgebracht ist. Auf diese Weise ist ein zu plötzliches Erhöhen oder Erniedrigen des Druckes, wodurch die Membran gefährdet wäre, unmöglich gemacht.

Die Temperatur in dem Ofen wird bei jeder Druckmessung durch Regulierung des Heizstromes mindestens 10 Minuten lang innerhalb eines halben Grades konstant gehalten, wonach die Membran durch Regulierung des äußeren Druckes genau in die Nulllage zurückgebracht wird. Die Höhe der Quecksilbersäule im Manometer gibt dann den Druck im Innern des Quarzmanometers an. Der Druck kann auf diese Weise mit Leichtigkeit auf 0,5 mm abgelesen werden, was für solche Messungen im allgemeinen vollkommen ausreicht. Mit einiger Sorgfalt könnten die Fehler auf $^1/_{10}$ mm Quecksilbersäule herabgedrückt werden.

### Bestimmung des Dampfdrucks des Salmiaks.

Mit dieser Substanz wurden mehrere Bestimmungen ausgeführt, wobei einige Unvollkommenheiten des Apparates entdeckt und verbessert wurden. Bei dem ersten Versuch wurde ein Kahlbaum Ph. G. IV Präparat benutzt, welches durch nochmalige Sublimation gereinigt wurde. Für die anderen Bestimmungen wurde der reinste Kahlbaumsche Salmiak verwendet, welcher ebenfalls durch Sublimation gereinigt wurde.

Die ersten Versuche wurden ohne den kleinen Heizkörper gemacht, wobei sich Salmiakkristalle auf die Membran niederschlugen. Das Thermometer wurde deshalb neben die Membran gebracht, doch war das Tem-

peraturgefälle an dieser Stelle so groß, daß Fehler von $\pm$ 2° C nicht vermieden werden konnten. Auch verhinderten die anhaftenden Kristalle die freie Bewegung der Membran, wodurch unter Umständen Fehler von beinahe 5 mm Quecksilbersäule hervorgerufen werden konnten. Beide Fehlerquellen wurden durch Verwendung des Heizkörpers vollkommen beseitigt.

Der Salmiak wurde mittelst einer langen Kapillare direkt in das Manometer hineinverdampft, während dieses in dem elektrischen Ofen auf etwa 400° C erhitzt wurde. Auf diese Weise konnte das Manometer, welches vorher sorgfältig mit Chromsäuremischung gereinigt wurde, auch noch mit dem heißen Salmiakdampf bespült werden. Während der Dampf noch lebhaft durch die Kapillare strömte, wurde diese schnell aus dem Manometer herausgezogen. Das Manometer wurde nun aus dem Ofen entfernt, wonach sich der Salmiak in richtiger Menge zu einer Dampfdichtebestimmung an die Wände des Gefäßes kondensierte.

Nun wurde das Manometer in der abgebildeten Weise, Fig. (III), mit dem Druckregulierapparat in Verbindung gebracht. Nachdem das Vakuum hergestellt war, wurde der Salmiak in dem Manometer durch Fächeln mit einer Flamme einige Male hin und her sublimiert, um etwa absorbierte Gase zu entfernen. Jetzt wurde bei m abgeschmolzen und die Bestimmung, wie oben beschrieben, durchgeführt.

Bei einer Temperatur, die je nach der Menge des eingeführten Salmiaks höher oder niedriger ausfällt, ist der Salmiak vollkommen verdampft, und man erhält bei weiterer Erhitzung einen gradlinigen Verlauf der Drucktemperaturkurve, wie es einem überhitzten Dampfe entspricht.

Nach Vollendung der Messung kehrte die Membran stets genau in die Nulllage zurück, sofern sich keine Kristalle auf derselben niedergeschlagen hatten. Bei den ersten Versuchen, welche ohne den kleinen Heizkörper ausgeführt wurden, blieb nach dem Erkalten immer ein Ausschlag des Lichtbildes bestehen, welcher aber immer durch Vertreiben der Kristalle von der Membran mittelst einer Bunsenflamme beseitigt werden konnte. Es wurde niemals eine permanente Verschiebung des Nullpunktes, wie sie einer bleibenden Verbiegung der Membran oder absorbierten Gasen im Salmiak zuzuschreiben wäre, beobachtet.

### Fehlerquellen bei der Temperaturmessung.

Die verwendeten Widerstandsthermometer waren von der gewöhnlichen Form, wie sie von der Firma W. C. Heraeus in Hanau a. Main geliefert werden. Sie bestehen aus einer 20 mm langen Platindrahtspule; nach der Methode von Haagen[1]) ist der Platindraht vollkommen in Quarzglas eingebettet. Die Zuleitungen bestanden aus Golddraht, und ihr Widerstand ist gegen den des Platindrahtes zu vernachlässigen.

[1]) Zeitschr. f. angew. Chem. 20, 565.

Der Widerstand wurde mit der Wheatstoneschen Brücke und Galvanometer bestimmt. Die Brücke war von der von Kohlrausch beschriebenen Walzenform und wurde mit Verlängerungswiderständen benützt, sodaß ein Skalenteil 0,7° bei 550° C und 0,8° bei 360° C entsprach. Die Temperatur konnte also auf ungefähr ein Zehntel Grad genau geschätzt werden. Die Anordnung wurde mit einem geeichten Rheostaten geeicht, sodaß die Widerstandsmessungen auf 0,01 Ohm genau sind.

Die Temperaturen wurden nach der Eichtabelle, welche mit den Thermometern von Heraeus geliefert wird, aus den Widerständen berechnet. Die Anordnung wurde bei 0° C mit schmelzendem Eise in einem Dewarschen Gefäß geprüft. Es ergab sich der Widerstand des einen Thermometers zu 24,93 Ohm, der des anderen zu 25,01 Ohm. Die Abweichung von 25 Ohm wurde bei der Berechnung der Temperaturen berücksichtigt.

Das Temperaturgefälle im Ofen wurde bei drei verschiedenen Temperaturen bestimmt. Hierbei blieb das eine Thermometer während der Messung ständig in der Mitte des Ofens, während das andere, welches ursprünglich auch in der Mitte war, nach und nach um bekannte Strecken herausgezogen wurde. Beide Thermometer waren durch eine Wippe mit der Brücke verbunden, sodaß sie gleich hintereinander abgelesen werden konnten. Während der Messung wurde die Temperatur des Ofens möglichst konstant gehalten, doch wird die Genauigkeit der Bestimmung durch eine langsame Änderung der absoluten Temperatur im Ofen nicht beeinträchtigt, da es sich hier immer nur um Temperaturdifferenzen handelt.

Das Gefälle muß immer, indem das Thermometer von der Mitte nach außen bewegt wird, gemessen werden und nicht umgekehrt, da das Hereinbringen des um einige 100° kälteren Thermometerrohres das Gefälle im Ofen ändert, und die Störung trotz der guten Leitfähigkeit des Silberrohres ziemlich langsam verschwindet.

Die erhaltenen Resultate sind in Tabelle I angegeben und in den Kurven Fig. (IV) graphisch dargestellt.

Tabelle I.

| t = 364° C | | t = 455° C | | t = 573° C | |
|---|---|---|---|---|---|
| I | II | I | II | I | II |
| cm | °C | cm | °C | cm | °C |
| — 6,8 | — 5,0 | — 6,3 | — 5,3 | — 6,5 | — 6,4 |
| — 3,5 | — 2,2 | — 4,6 | — 3,2 | — 4,5 | — 3,9 |
| — 1,1 | — 0,9 | — 2,0 | — 1,3 | — 2,0 | — 1,9 |
| — 0,4 | ± 0,0 | — 0,5 | — 0,5 | — 0,4 | ± 0,0 |
| + 1,6 | ± 0,0 | — 0,5 | — 0,2 | — 0,3 | ± 0,0 |
| + 3,0 | ± 0,0 | + 2,2 | + 0,1 | + 2,0 | — 0,2 |
| + 6,5 | + 0,2 | + 5,6 | — 0,1 | + 5,2 | — 1,3 |
| | | + 7,7 | — 0,9 | + 8,5 | — 2,6 |

In den Spalten I Tabelle I sind die Entfernungen zwischen dem Mittelpunkt des Ofens und dem Mittelpunkt des beweglichen Thermometers angegeben. Hierbei wurden Entfernungen in der Richtung nach dem Heizkörperchen zu positiv und in der entgegengesetzten Richtung negativ gerechnet. In den Spalten II sind die entsprechenden Temperaturdifferenzen angegeben. In Fig. (IV) sind als Abscissen die Entfernungen vom Mittelpunkte des Ofens in Zentimetern, und als Ordinaten die Temperaturdifferenzen in Grad Celsius aufgetragen.

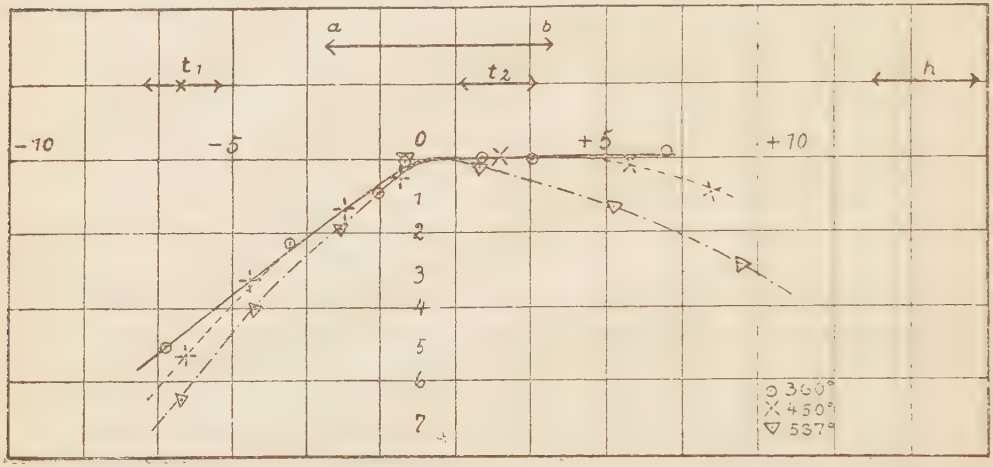


Fig. (IV).

Durch einen Vergleich mit Fig. (II) werden die Lagen des Manometers und der Thermometer in bezug auf das Temperaturgefälle ersichtlich. $ab$ Fig. (IV) gibt die Lage des Gefäßes 1 Fig. (II) an, $t_1$ ist die Lage des Thermometers bei einer Dampfdruck-, $t_2$ bei einer Dampfdichtebestimmung. Bei 360° wird die Abkühlung auf der positiven Seite durch das Heizkörperchen genau kompensiert. Bei 450° ist das Heizkörperchen nicht mehr imstande, die Abkühlung zu verhindern, und die Temperatur fällt ein wenig nach der positiven Seite zu, bleibt aber trotzdem immer um einige Grad Celsius höher als auf der negativen Seite, sodaß sich keine Kristalle auf die Membran niederschlagen können. Bei 537° ist der Verlauf ähnlich mit einem stärkeren Gefälle nach beiden Seiten.

Bei den Dampfdruckmessungen ist demnach das Thermometer im schlimmsten Falle an einer Stelle, wo das Gefälle im Ofen 1° pro Zentimeter beträgt. Das eine Ende der Platinspule ist dabei um 1° höher, das andere um 1° tiefer als der Mittelpunkt, in dessen unmittelbarer Nähe sich die Substanz befindet. Da sich beide Fehlerquellen kompensieren, ist der wirkliche Fehler sicher nicht mehr wie $\pm$ 0,5°.

Bei den Dampfdichtebestimmungen ist zwar das Thermometer an einer Stelle, wo das Gefälle viel kleiner ist, doch da Teile des Manometergefäßes

auch an Stellen tieferer Temperatur sind, wird die abgelesene Temperatur etwas zu hoch ausfallen. Es wurde deswegen bei der Molekulargewichtsbestimmung eine Korrektion von — 1° angebracht. Die hierdurch verursachte Unsicherheit dürfte nicht mehr als ± 0,5° betragen.

Zusammenfassend können wir sagen, daß die Fehler der Methode bei der Druckablesung ± 0,5 mm und bei der Temperaturmessung ± 0,5° betragen.

In Tabelle II sind die Resultate von 6 Bestimmungen mit Salmiak angegeben. Bei 5 und 6 wurde der kleine Heizkörper benützt, sodaß die eben erwähnten Fehlergrenzen Gültigkeit haben. Die anderen Bestimmungen (1—4) wurden ohne Heizkörper ausgeführt und sind deshalb mit einem etwas größeren Fehler behaftet. Unter 7 (Tabelle II) stehen die nach Ausgleichung der Fehler aus allen Bestimmungen zusammengestellten Werte.

Tabelle II.

| Druck in mm Hg. | Temperatur in °C | Druck in mm Hg. | Temperatur in °C | Druck in mm Hg. | Temperatur in °C |
|---|---|---|---|---|---|
| 1. | | 4. | | 7. | |
| 83,1 | 262,6 | 547,5 | 322,8 | 28 | 230 |
| 112,2 | 268,8 | | | 38 | 240 |
| 172,1 | 284,5 | 5. | | 54 | 250 |
| 261,3 | 294,6 | 113,9 | 271,1 | 76 | 260 |
| 292,3 | 300,3 | 310,3 | 302,9 | 109 | 270 |
| 379,5 | 306,8 | 330,9 | 304,9 | 154 | 280 |
| 425,4 | 313,3 | | | 213 | 290 |
| 2. | | 6. | | 292 | 300 |
| 156,5 | 279,4 | 50,6 | 248,1 | 390 | 310 |
| 283,8 | 299,2 | 113,4 | 270,3 | 530 | 320 |
| 415,0 | 312,0 | 203,0 | 287,8 | | |
| 3. | | 340,9 | 304,9 | | |
| 29,7 | 231,6 | | | | |
| 196,0 | 285,8 | | | | |
| 361,8 | 306,4 | | | | |
| 477,8 | 315,9 | | | | |

In der gestrichelten Kurve Fig. (V) sind alle Bestimmungen der Tabelle II graphisch aufgetragen. Die kleinen Kreise sind Punkte der genauen Bestimmungen 5 und 6, die Kreuze solche der Bestimmungen 1 bis 4. Die Punkte liegen auf einer glatten Kurve. Die Abweichungen sind alle innerhalb der oben besprochenen Fehlergrenzen.

Die ausgezogene Kurve ist einer Arbeit von Smith und Menzies entnommen. Die Dampfdrucke entsprechen durchweg einer um etwa 3° C verschiedenen Temperatur. Smith und Menzies benutzten eine Methode,

welche bei Flüssigkeiten gute Resultate liefert. Da sie immer mit einem Flüssigkeitsbad arbeiten, sind ihre Temperaturablesungen viel genauer, als man sie mit einem Luftbade, auch unter den günstigsten Umständen, erzielen kann. Ihre Messung ist aber in diesem Falle mit einem anderen Fehler behaftet.

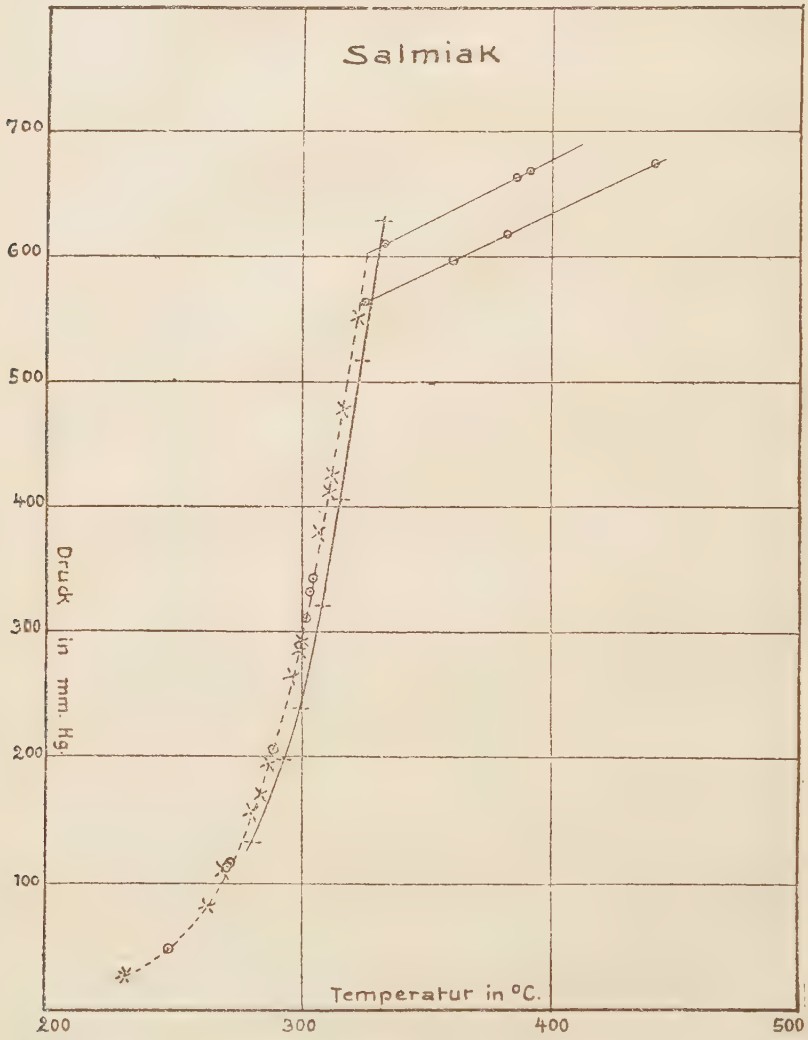


Fig. (V).

Bei ihrer Methode wird die Kugel A Fig. (VI) mit der zu untersuchenden Substanz gefüllt und nachher an der durch die gestrichelte Linie angedeuteten Stelle an den Apparat angeschmolzen. Das Gefäß B enthält eine geschmolzene Mischung von Kalium- und Natriumnitrat, und

der ganze Apparat wird in ein Bad derselben Flüssigkeit eingetaucht, dessen Temperatur mit dem Widerstandsthermometer gemessen wird. Bei C wird der Apparat mit dem Druckkompensationsapparat verbunden. Sinkt der Druck in B unter den Dampfdruck der Substanz in A, so strömt der Dampf durch die Kapillare aus. Nun wird der Druck erhöht, bis die Dampfblasen gerade aufhören durch die Flüssigkeit in B emporzusteigen.

Die Methode gibt bei anderen Substanzen ausgezeichnete Resultate, aber bei Salmiak wurde die Salzmischung in B unter Bildung von Stickoxyd angegriffen, sodaß es nicht möglich war, ein vollkommenes Aufhören der Blasenentwickelung zu erzielen. Smith und Menzies stellten daher auf die kleinste Gasentwickelung ein und schätzten den Ablesungsfehler aus den Abweichungen ihrer Ablesungen untereinander zu $\pm$ 5 mm.

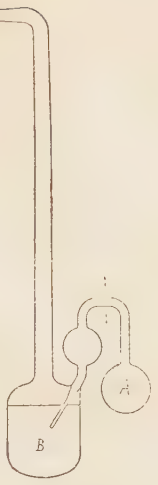

Fig. (VI).

Vor jeder Ablesung wurde ein lebhafter Strom von Blasen erzeugt, wodurch der Gasraum in A sich mit frischem Salmiakdampf füllte. Da die Messungen ziemlich schnell ausgeführt werden müssen, ist die Gefahr sehr groß, daß sich der Salmiak, welcher durch die schnelle Verdampfung stark abgekühlt wird, noch nicht auf die Temperatur des Bades erwärmt hat. Es ist also sehr gut möglich, daß sie ihr „minimum gas evolution" bei einer um $3^0$ zu tiefen Temperatur beobachteten.

Bei dem Quarzmanometer ist ein solcher Fehler nicht zu befürchten, und da die Messungen mit verschiedenen Manometern zu verschiedenen Zeiten und mit verschiedenen Salmiakpräparaten ausgeführt wurden, ist wohl anzunehmen, daß die gestrichelte Kurve die richtige ist.

Von Horstmann[1]), Ramsay und Joung[2]) und Johnson[3]) sind auch Dampfdrucke von Salmiak gemessen worden. Doch sind diese Messungen, wie von Smith und Menzies betont wird, alle mit ziemlich großen Fehlern behaftet. Die Johnsonschen Werte sind zu tief. Eine Versuchsreihe von Ramsay und Young, welche nach einer statischen Methode ausgeführt wurde, stimmt ziemlich gut mit den Werten von Smith und Menzies überein. Eine andere, nach einer dynamischen Methode ausgeführte Versuchsreihe gibt Werte, welche zwischen meinen Werten und denen von Smith und Menzies liegen.

Aus meinen Messungen berechnet sich die Molekularverdampfungswärme zu 40,3 Kal., während die Werte von Smith und Menzies 38,1 Kal. ergeben. Thomsen, der eine kalorimetrische Methode benutzte,

---

1) Ber. 137, 1869.
2) Phil. Trans 177, 71, 1886.
3) Zeitschr. Phys. Chem. 61, 458, 1908; 65, 36, 1908.

erhält 41,9 Kal. für diese Größe. Der Thomsensche Wert weicht also um 4,0 % von dem aus meinen Versuchen berechneten ab, während der Smith und Menziessche Wert um 9,1 % niedriger ausfällt.

### Dampfdichte des Salmiaks.

Die geraden Linien in Fig. (V) stellen den Verlauf der Drucktemperaturkurve des überhitzten Salmiakdampfes dar. Daß die beobachteten Punkte alle innerhalb der Fehlergrenzen auf geraden Linien liegen, ist eine weitere Stütze für die Genauigkeit der Messungen.

Das Gewicht des Salmiaks in dem Gefäß wurde auf folgende Weise ermittelt. Wie oben erwähnt, befindet sich die Substanz nach Vollendung der Messung quantitativ in der äußersten Spitze m des Rohres r (Fig. II). Um dies zu prüfen, schmolz ich das Rohr bei n mit einer Stichflamme ab, indem ich die Spitze m mit einem feuchten Wattebausch abkühlte. Alsdann wurde das Manometer wieder in den Ofen hineingebracht und auf 500° erhitzt. Eine Änderung der Nulllage des Manometers konnte hierbei nicht beobachtet werden, wodurch die Abwesenheit von Salmiak in dem Apparat bewiesen war.

Nachdem das Quarzröhrchen, worin sich nun der Salmiak quantitativ befand, mit einer Feile geritzt worden war, wurde es auf einer Goldwage gewogen. Die Wage und Gewichte eichte ich sorgfältig. Bei vielen verschiedenen Wägungen war die maximale Abweichung vom Mittel bei den in Betracht kommenden Belastungen 0,02 mg. Das Röhrchen wurde alsdann in Glanzpapier eingewickelt und an der geritzten Stelle aufgebrochen. Die zwei Stücke und etwaige Quarzsplitterchen, welche beim Aufbrechen absprangen, brachte ich sorgfältig auf die Wagschale. Die zweite Wägung fiel immer um einen bestimmten Betrag (Größenordnung 0,05 mg) höher aus, wie dies dem Gewicht der hinzugetretenen Luft entsprach.

Nun wurden der Salmiak und die Quarzstückchen in einem Porzellanschälchen auf einer mit der Bunsenflamme erhitzten Porzellanplatte geglüht und nochmals gewogen. Die Differenz der beiden Wägungen ergibt das Gewicht des Salmiaks.

Um die Methode zu prüfen, wurde der oben beschriebene Vorgang mit einem leeren evakuierten Röhrchen durchgeführt, dessen Volumen ich durch Auswägen mit Quecksilber nachträglich bestimmte. Das Rohr wurde dreimal erhitzt und gewogen, und alle drei Wägungen stimmten innerhalb 0,01 mg miteinander überein. Die Differenz zwischen dem Gewicht vor und nach dem Aufbrechen entsprach bis auf 0,01 mg dem aus dem Volumen berechneten Gewichte der hinzugetretenen Luft.

Das Volumen des Manometers bis zu der Marke 0, Fig. (II), wurde durch Auswägen mit Wasser bestimmt, das Volumen des übrig bleibenden Stückes (ungefähr 1 % des ganzen Volumens) schätzte ich aus seinen Dimensionen.

Der Ausdehnungskoeffizient des Quarzes ist sehr klein, sodaß eine Korrektion hierfür nicht nötig ist.

In Tabelle III sind die Molekulargewichte von Salmiak bei verschiedenen Temperaturen angegeben. Sie sind konstant, und ihr Mittelwert stimmt mit dem berechneten Werte für vollkommen dissoziierten Salmiak innerhalb 0,01 % überein.

Tabelle III.

| 1. | | | 2. | | |
|---|---|---|---|---|---|
| Gewicht des Salmiaks = 0,00516 g | | | Gewicht des Salmiaks = 0,00544 g | | |
| Volumen des Manometers = 12,73 cm³ | | | Volumen des Manometers = 12,63 cm³ | | |
| Temperatur in ° C | Druck in mm Hg. | Molekulargewicht | Temperatur in ° C | Druck in mm Hg. | Molekulargewicht |
| 325,1 | 562,6 | 26,88 | 333,9 | 610,6 | 26,71 |
| 360,3 | 597,8 | 26,79 | 386,9 | 665,4 | 26,65 |
| 383,8 | 619,7 | 26,80 | 391,7 | 670,4 | 26,64 |
| 442,2 | 677,1 | 26,71 | | | |
| | Mittel | 26,80 | | Mittel | 26,67 |

Mittel der beiden Bestimmungen = 26,74

$\frac{NH_4\,Cl}{2}$ = 26,77

Differenz = 0,03 = 0,01 %

## Ein Versuch, den Dampfdruck des trockenen Salmiaks zu bestimmen.

Nachdem die Brauchbarkeit des Manometers und der Dampfdichtebestimmung sich erwiesen hatte, versuchte ich den Johnsonschen Versuch mit dem beschriebenen Apparat zu wiederholen.

Der Apparat wurde wie gewöhnlich mit Salmiak gefüllt und der Dampfdruck in feuchtem Zustande bestimmt. Statt aber nun die Molekulargewichtsbestimmung, wie oben beschrieben, auszuführen, wurde der Salmiak mit der Bunsenflamme aus dem Rohre m—n Fig. (II) in das Innere des Manometers hinein sublimiert. Den Apparat öffnete ich alsdann, indem ich das Röhrchen bei n mit einer Feile ritzte und in einem sorgfältig mit Kalilauge gereinigten Gummischlauch, welcher mit dem Schliff verbunden und evakuiert wurde, aufbrach. Nachdem der Hahn $h_4$ geöffnet worden war, wodurch das Innere des Manometers mit dem Regulierapparat und somit mit der Hülse wieder in Verbindung war, ließ ich durch den Hahn $h_3$ wieder Luft in den Apparat strömen.

Der Trockenapparat wurde alsdann, wie in Fig. (VII) gezeichnet, angeschmolzen. a und b sind zwei leere Quarzkügelchen von ungefähr 5 ccm Inhalt, c enthält Phosphorpentoxyd, welches von der Firma Schuchardt in Görlitz bezogen wurde und außerordentlich rein ist. Das

Rohr d enthält einen Platinmoorpfropfen und das Rohr e Silberoxyd, welches in Vakuo über Phosphorpentoxyd getrocknet worden war. Das Rohr f führt zu einer Quecksilberluftpumpe, das Rohr g durch ein mit Wasser gefülltes Becherglas an die freie Luft.

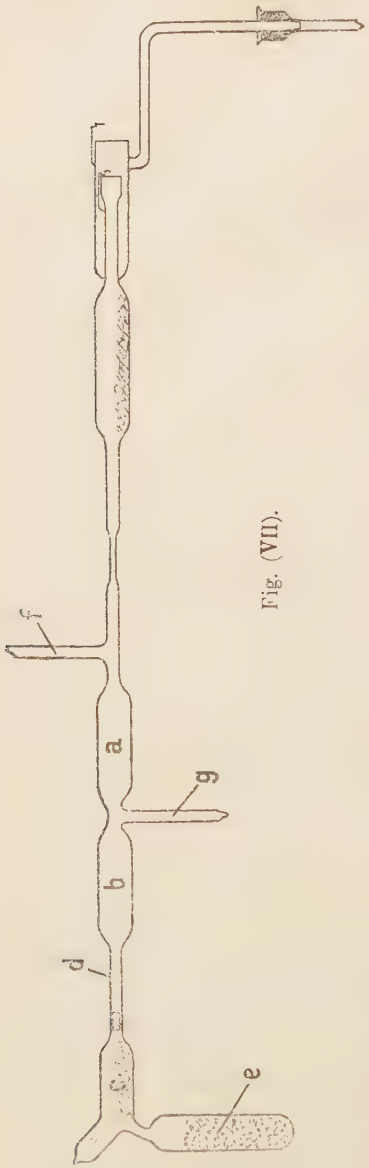


Fig. (VII).

Das Silberoxyd wird mit einer kleinen Flamme erhitzt, bis sich ein langsamer Sauerstoffstrom entwickelt, welcher durch das Wasser in dem Becherglas entweicht. Nachdem die Luft aus dem Apparat vertrieben worden war, wurde das Platinmoor erhitzt, und das Phosphorpentoxyd langsam im Sauerstoffstrome in die Kugel b sublimiert. Jetzt wurde bei d abgeschmolzen, und Manometer und Druckregulierapparat gemeinsam mit der Kapselpumpe evakuiert. Zum Schluß wurde mit der Quecksilberpumpe evakuiert, und das Phosphorpentoxyd nochmals während des Pumpens in die Kugel a sublimiert.

Die Kugel b wurde nun auch abgeschmolzen, und der Apparat mit der Quecksilberpumpe möglichst vollkommen evakuiert, wobei der Salmiak im Manometer einigemale hin und her sublimiert wurde. Nach dem Abschmelzen der Quecksilberluftpumpe blieb der Apparat 4 Wochen stehen.

Jetzt wurde die Kugel a abgeschmolzen, und der Dampfdruck und die Dampfdichte abermals bestimmt.

Wenn die Dampfdichte doppelt so groß wie vorher gewesen wäre, hätte die Gaskurve bei einem halb so großen Drucke wie vorher verlaufen müssen. Die Kurve verlief aber genau wie das erstemal, sodaß man annehmen mußte, daß der Salmiak noch nicht genügend getrocknet worden war.

Da Baker nun ohne besondere Schwierigkeiten wiederholt die doppelte Dampfdichte erhalten hat, erhebt sich die Frage, ob nicht vielleicht ein noch nicht bemerkter wesentlicher Unterschied bestehe zwischen

der Bakerschen Anordnung und derjenigen von Johnson, mir und auch neuerdings von Smith und Menzies.

Der einzige wesentliche Unterschied scheint darin zu bestehen, daß Baker nach der Trocknung kein Rohr abzuschmelzen hatte. Es ist nun aber leicht möglich, daß beim Abschmelzen entweder Wasserdampf durch die geschmolzene Masse in das Innere des Rohres hineindringt, oder, wo Glas benützt wurde, daß Spuren der Wasserhaut, die noch nicht verschwunden waren, durch das Schmelzen in Freiheit gesetzt wurden. Es ist sogar bekannt, daß Quarz oberhalb 800° für Wasserstoff etwas durchlässig ist, sodaß es gar nicht ausgeschlossen ist, daß minimale Spuren von Wasserdampf, bei der noch höheren Temperatur des Abschmelzens, den Quarz zu durchdringen vermögen. Wenn dies der Fall sein sollte, ist das Knallgasgebläse die ungünstigste Flamme zum Abschmelzen. Der oben beschriebene Versuch wurde aus diesem Grunde nicht in derselben Weise wiederholt. Es ist ein schwieriges Problem, nicht nur das Innere eines Rohres trocken zu halten, sondern auch das Äußere an der Schmelzstelle während des Abschmelzens. Ich versuchte auf folgende Weise das Problem zu lösen.

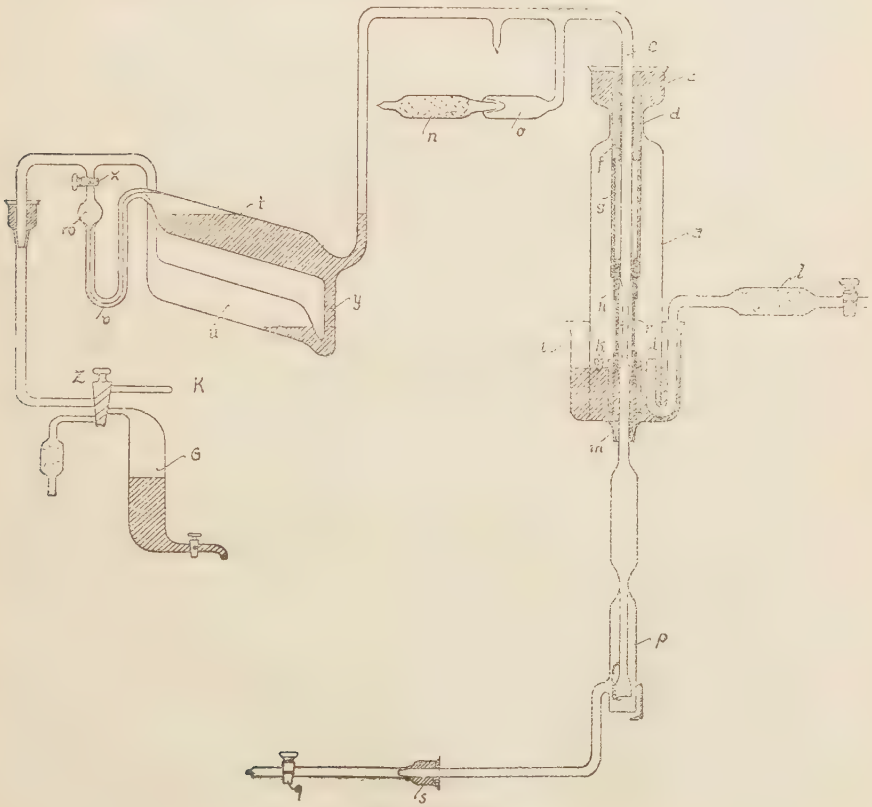


Fig. (VIII).

Die Stelle, welche bei der eben beschriebenen Messung mit dem Knallgasgebläse abgeschmolzen wurde, umhüllte ich jetzt mit dem 8 cm weiten Glasgefäß a Fig. (VIII). Dieses Gefäß tauchte an seinem unteren Ende in das mit Quecksilber gefüllte Gefäß b ein; an seinem oberen Ende endete das Gefäß a in ein Quecksilbergefäß c, welches durch ein 14 mm weites und 25 cm langes Rohr d mit a verbunden war. Der Raum zwischen dem Glasrohr d und dem Quarzzuleitungsrohr des Manometers e wurde von einem Eisenrohr f, welches mit einem Spielraum von ungefähr $^1/_{10}$ mm hineinpaßte, ausgefüllt. Das Eisenrohr konnte in dem Rohr d, und das Quarzrohr in dem Eisenrohr auf und ab bewegt werden. Das Eisenrohr paßte straff in das obere Ende des Kupferrohres g, in dessen unterem Ende das in der Mitte auf einer Strecke von 3 cm Länge auf 0,5 mm Wandstärke abgedrehte Kohlenrohr h eingeklemmt wurde. Das untere Ende des Kohlenrohres wurde ebenfalls in ein kurzes Kupferrohr i, welches auf dem Boden des Gefäßes b aufsaß, eingeklemmt. Trotz der freien Zwischenräume zwischen den Glas-, Quarz- und Eisenröhren lief das Quecksilber in dem Gefäß c nicht aus, da es durch die Oberflächenspannung, nachdem es einige Zentimeter in die Zwischenräume eingedrungen war, zurückgehalten wurde.

In das Quecksilber in c und b tauchten starke Kupferzuleitungen ein, wodurch der Strom zur Heizung des Kohlenrohres zugeführt wurde.

Die Luft in dem Gefäß a ist nur mit Glas, Quarz und Metall in Verbindung und kann deshalb sehr gut getrocknet werden. Die Trocknung wird durch kleine mit Phosphorpentoxyd gefüllte Quarzschiffchen k, welche auf der Quecksilberoberfläche schwimmen, besorgt.

Am Anfang wurde das Kohlenrohr auf Rotglut erhitzt, und ein trockener Luftstrom, welcher durch das Phosphorpentoxydrohr l eingeführt wurde, durch das Gefäß geleitet; die Luft entwich durch das Quecksilber in c. Die Kupferröhren waren beide geschlitzt, sodaß die trockene Luft auch in das Innere des Kohlenrohres eindringen konnte.

Der Zwischenraum zwischen dem Gefäß b und dem Quarzrohr des Manometers wurde mit einem Gummistopfen m geschlossen.

Bei der Aufstellung des Apparates sind die Phosphorpentoxydröhren n und o noch nicht an das Quarzrohr e angeschmolzen, sodaß die verschiedenen Röhren über e von oben aufgesetzt werden können.

Das Gefäß b wurde auf einem starken Holzgestell montiert und die Hülle a in einem Eisenring aufgehängt; um ein Springen der Glashülle zu vermeiden, wurde sie mit Drahtnetz umgeben.

Zum vollständigen Evakuieren des Manometers diente eine Quecksilberpumpe, welche vollständig aus Quarzglas hergestellt war. Sie ist in Fig. (VIII) abgebildet und wird weiter unten beschrieben werden.

Da das Phosphorpentoxyd bei der Anordnung des vorigen Versuches während der Sublimation in Vakuo leicht in das Manometer geschleudert

werden könnte, wurde dies durch das Kapselchen in o verhindert. Die Sublimation des Phosphorpentoxyd geschah sonst genau wie bei dem vorigen Versuch beschrieben wurde.

Beim Erhitzen des Silberoxyds in dem Quarzrohr, wurde der Quarz unter Bildung von einer dunkelbraunen Schmelze, welche auch bei starkem Erhitzen nicht zersetzt wurde, angegriffen. Wahrscheinlich ist dieses ein Silbersilikat, obwohl ein solches bis jetzt nicht bekannt ist.

In Fig. (VIII) ist der Apparat in dem Zustande gezeichnet, wie er einige Wochen lang während der Trocknung stehen bleibt. Die Phosphorpentoxydröhren n, o, entsprechen den Röhren a, b der Fig. (VII).

Der Salmiak im Manometer ist mit dem Phosphorpentoxyd in o durch ein Quarzrohr verbunden, welches nur an der abzuschmelzenden Stelle von 2 mm sonst überall 3 mm Durchmesser ist. Während des Trocknens wird das Kohlenrohr von Zeit zu Zeit einige Stunden lang auf Dunkelrotglut erhitzt. Während dieser Zeit wird der Salmiak im Manometer mit einer Bunsenflamme hin und her sublimiert.

Um die Trocknung noch mehr zu beschleunigen, wurden die Röhren n und o bei der Erhitzung abwechselnd öfters mit fester Kohlensäure und Äther stark abgekühlt und wieder auf Zimmertemperatur gebracht. Hierdurch wird die sehr verdünnte Luft und der Quecksilberdampf, welche noch in dem Apparat vorhanden sind, abwechselnd mit dem Salmiak und mit dem Phosphorpentoxyd in Berührung gebracht.

Um auch eine vollständige Trocknung der Quecksilberpumpe zu erreichen, wurden die Röhren, sowie das Quecksilber mit einer Bunsenflamme bis zum Sieden des Quecksilbers erhitzt.

Die Hülle p des Manometers wird durch den Hahn q mit dem Druckregulierapparat verbunden. Da das Manometer bei der Trocknung vertikal steht, muß das Quecksilber in dem Schliffe s eingekittet werden.

Bei der Trocknung wurde ein Hahn undicht, sodaß nach einigen Tagen, während welcher der Apparat nicht beobachtet wurde, genügend Luft in den Druckregulierapparat eindrang, um die Membran zu zerstören.

Trotzdem wurde das Manometer mittelst des Kohlenrohres bei r abgeschmolzen. Hierbei wurde das Rohr e samt Quecksilberpumpe und Phosphorpentoxydröhren langsam gehoben, wobei der Institutsmechaniker behilflich war. Es zeigte sich, daß die Methode vollkommen ausführbar ist.

### Beschreibung der Quecksilberpumpe.

Diese, nach meinen Zeichnungen von der Silica Syndikate in London hergestellte Pumpe, war vollständig aus Quarzglas angefertigt. Vor Beginn des Evakuierens ist der Hahn x offen, wodurch die Gefäße u und t mit einander verbunden sind. Das Quecksilber befindet sich daher in dem unteren Gefäß u.

Der Vierweghahn z ist in der gezeichneten Stellung und verbindet durch das Rohr k die Quecksilberpumpe und das Quarz-Manometer mit der Kapselpumpe.

Nun wird wie bisher der gesamte Apparat mit der Kapselpumpe soweit wie möglich ausgepumpt. Alsdann wird der Hahn x sowie der Hahn $h_4$ der Fig. (III) geschlossen. Jetzt wird der Vierweghahn z um 180° gedreht, wodurch die in dem Gefäß G befindliche Luft das Quecksilber in das obere Gefäß t drückt und zuletzt die in ihr enthaltene Luft durch die Kapillare v in die Kugel w treibt. Durch nochmaliges Umstellen des Vierweghahnes füllt sich das Gefäß G mit Luft, während gleichzeitig die Kapselpumpe das Gefäß u von neuem evakuiert. Hierdurch sinkt das Quecksilber in das untere Gefäß u und der Vorgang beginnt von neuem.

Nach mehrmaliger Wiederholung dieses Prozesses sammelt sich in der Kugel w so viel Luft an, daß die Gefahr besteht, daß das Quecksilber aus der Kapillare in t verdrängt werden könnte. Um dies zu vermeiden, wird die Kugel w durch Öffnen des Hahnes x, während z in der gezeichneten Stellung ist, mit der Kapselpumpe ausgepumpt. Das Pumpen wird einmal unterbrochen, um das Quecksilber zum Sieden zu erhitzen, und die letzten Spuren von Gasen zu entfernen.

Nach dem Kaltwerden erreicht man in kurzer Zeit das höchste Vakuum.

## Bestimmung des Dampfdrucks und des Molekulargewichts von Arsen.

Das benutzte Präparat stellte mir Herr Professor K. Friedrich in liebenswürdiger Weise zur Verfügung. Es war ein besonders reines, von der Fa. de Haën Chemische Fabrik List, Seelze bei Hannover für seine Messungen über das Kupferarsenschmelzdiagramm hergestelltes Präparat, welches 0,012 % Glührückstand enthielt.

Da Arsen schon bei gewöhnlicher Temperatur langsam von der Luft zu arseniger Säure oxydiert wird, wurde ein großer Kristall gespalten, von seiner frischen Oberfläche kleine Stückchen abgebrochen und auf $^1/_{10}$ Milligramm genau abgewogen. Die abgewogene Menge sublimierte ich in Vakuo in einem kleinen Quarzröhrchen hin und her und brachte sie zuletzt in das äußere Ende des Röhrchens, wo sie nochmals vorsichtig bis zu der anfangenden Verdampfung erhitzt wurde. Alsdann schmolz ich dicht bei dem Arsen ab, wodurch es von etwa vorhandener arseniger Säure getrennt wurde.

Die so erhaltenen Röhrchen wurden unmittelbar vor dem Versuch aufgebrochen und schnell in das Manometer gebracht, welches dann gleich mit dem Druckregulierapparat in Verbindung gesetzt und evakuiert wurde. Das ganze Manometer wurde mit Ausnahme der Stelle, wo sich das Arsen

befand, mit der Bunsenflamme erhitzt, wonach auch das Arsen vorsichtig erhitzt wurde, bis sich ein kleines Spiegelchen von Arsen aus dem Manometer in die Röhre o Fig. (II) verdampft hatte. Alsdann schmolz ich bei m ab und führte die Messung wie bei Salmiak beschrieben aus.

In Tabelle IV sind die Dampfdrucke und in Tabelle V die Molekulargewichte bei verschiedenen Temperaturen angegeben.

Tabelle IV.

| 1. | | 2. | |
|---|---|---|---|
| Druck in mm Hg | Temperatur in ° C | Druck in mm Hg | Temperatur in ° C |
| 26,0 | 469,4 | 31,6 | 476,3 |
| 50,9 | 488,4 | 269,9 | 557,4 |
| 67,4 | 499,9 | 334,1 | 568,9 |
| 96,2 | 512,3 | | |
| 131,6 | 526,4 | | |

Tabelle V.

| 1. Gewicht des Arsens = 0,01033 g Volumen des Manometers = 12,68 cm³ | | | 2. Gewicht des Arsens = 0,03406 g Volumen des Manometers = 12,72 cm³ | | |
|---|---|---|---|---|---|
| Temperatur in ° C | Druck in mm Hg | Molekular-gewicht | Temperatur in ° C | Druck in mm Hg | Molekular-gewicht |
| 594,3 | 148,4 | 297,0 | 620,3 | 496,3 | 300,7 |
| 615,0 | 152,9 | 295,2 | 625,8 | 499,3 | 300,7 |
| 625,9 | 155,5 | 293,8 | 637,5 | 506,7 | 300,2 |
| | | | 672,9 | 528,0 | 299,3 |

Trägt man die Werte von T . log P als Ordinaten gegen T als Abscissen auf, so liegen die Punkte oberhalb 480° innerhalb der Fehlergrenzen auf einer geraden Linie. Die Punkte unterhalb 480° fallen auf eine ganz andere Gerade, welche wahrscheinlich einer anderen Modifikation des Arsens entspricht. Für die molekulare Verdampfungswärme oberhalb 480° ergibt sich 29,98 Kal., wobei ein Gramm Molekül-Arsen zu 300 g angenommen wurde.

In Fig. (IX) sind die Bestimmungen der Tabelle IV graphisch dargestellt.

Das Molekulargewicht von Arsen ist auch von Biltz und V. Meyer nach der Victor Meyerschen Methode bestimmt worden. Sie erhalten folgende Werte[1]):

| Temp. ° C - | 644 | 670 | 764 | 860 | 1325 |
|---|---|---|---|---|---|
| Molekulargewicht | 309 | 308 | 306 | 295 | 278 |

[1]) Zeit. Phys. Chem. 4 p. 2 49.

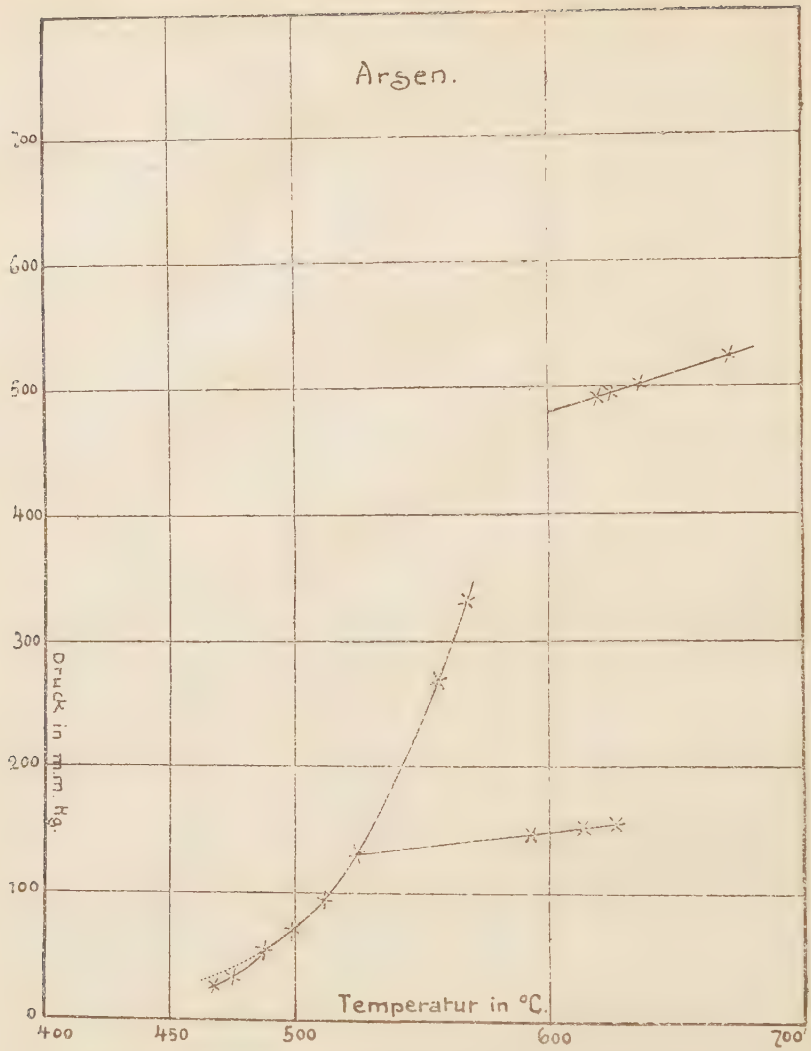


Fig. (IX).

Es zeigt sich also eine deutliche Dissoziation. Auch aus meinen Zahlen sieht man den Einfluß der Dissoziation. Die Werte des Molekulargewichts nehmen mit steigender Temperatur und mit abnehmendem Druck ab. Meine Zahlen sind gemäß dem niedrigeren Drucke etwas kleiner als diejenigen von Biltz und Victor Meyer.

### Bestimmung des Dampfdruckes und der Dampfdichte von Thallium.

Das zu dieser Bestimmung verwendete Thallium enthielt ungefähr 0,5 % Blei; wovon ich es durch mehrmaliges Sublimieren in evakuierten Quarzröhren zu befreien suchte.

Da sich Thallium wie Arsen an der Luft oxydiert, ist eine Bildung von Oxyd nicht zu vermeiden. Bei der Destillation greift dieses den Quarz an unter Bildung von unflüchtigem Thallium-Silikat. Dieses verbleibt an der Stelle, an welcher des Thallium ursprünglich erhitzt wurde und stellt deswegen der Reinigung kein Hindernis entgegen.

Das Silberrohr konnte bei diesem Versuch nicht verwendet werden, weil sich Thallium auch in Vakuo erst bei starker Rotglut zu verflüchtigen beginnt. Aus demselben Grunde mußte die Temperatur mittels eines Le Chatelier-Pyrometers bestimmt werden.

Wegen des starken Leuchtens des Ofens konnten die Bilder bei den höchsten Temperaturen kaum mehr gesehen werden. Es wurde deswegen an Stelle der Nernstlampe ein Spalt verwendet, auf den das Licht einer Bogenlampe mittelst einer Linse konzentriert wurde.

Da die genaue Bestimmung des Gewichts nach der auf S. 20 beschriebenen Methode bei Thallium sehr schwer ausführbar gewesen wäre, begnügte ich mich mit der Genauigkeit der Einwagen, d. h. $\pm$ $^1/_{10}$ mg. Im übrigen war die Anordnung und Durchführung des Versuches dieselbe wie bei der Arsenbestimmung.

In Tabelle VI sind die Ergebnisse von 3 Versuchen enthalten. In Fig. X sind die Bestimmungen graphisch dargestellt.

Tabelle VI.

1.

Gewicht des Thalliums = 0,0096 g
Volumen des Manometers = 9,80 cm³

| Druck in mm Hg. | Temperatur in ° C | Molekulargewicht |
|---|---|---|
| 18,4 | 1020 | — |
| 47,2 | 1140 | — |
| 66,3 | 1170 | — |
| 88,5 | 1220 | — |

2.

Gewicht des Thalliums = 0,0014 g
Volumen des Manometers = 9,34 cm³

| Druck in mm Hg. | Temperatur in ° C | Molekulargewicht |
|---|---|---|
| 11,4 | 975 | |
| 23,9 | 1030 | |
| 36,2 | 1095 | |
| 49,4 | 1135 | < 280 |

3.

Gewicht des Thalliums = 0,0014 g
Volumen des Manometers = 23,7 cm³

| Druck in mm Hg. | Temperatur in ° C | Molekulargewicht |
|---|---|---|
| 23,0 | 1050 | (212) |
| 24,1 | 1055 | 203 |
| 25,8 | 1095 | 195 |
| 25,9 | 1110 | 197 |
| 26,0 | 1130 | 199 |

4. (Interpolierte Werte.)

| Druck in mm Hg. | Temperatur in ° C |
|---|---|
| 10,5 | 950 |
| 17,5 | 1000 |
| 26,0 | 1050 |
| 37,0 | 1100 |
| 54,0 | 1150 |
| 78,0 | 1200 |

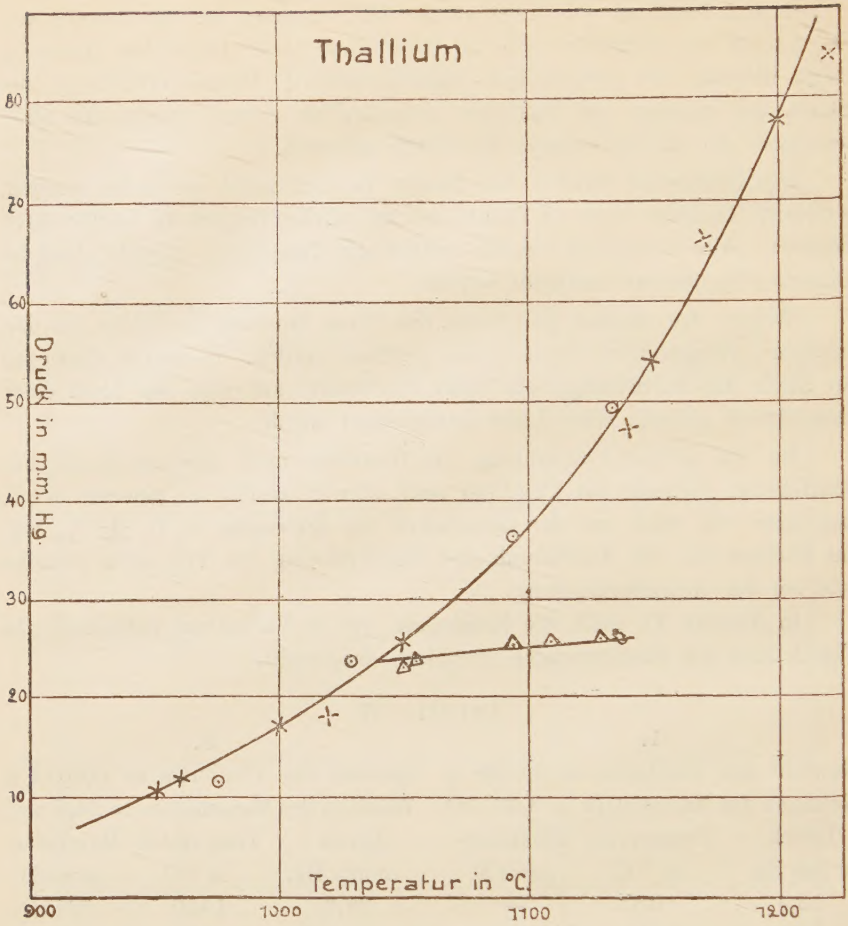


Fig. (X).

Die Temperatur, bei welcher Thallium einen meßbaren Dampfdruck hat, liegt höher, als ich erwartete. Aus diesem Grunde konnte bei dem ersten Versuche das Thallium nicht vollständig verdampft werden. Die Membran wurde oberhalb 1220° C weich und unbrauchbar.

Bei dem zweiten Versuch wurde viel weniger Thallium eingewogen. Trotzdem gelang es nicht, eine Molekulargewichtsbestimmung zu erhalten, da die Membran schon unterhalb 1200° unbrauchbar wurde.

Dieser Versuch zeigt jedoch, daß der Dampf nicht zweiatomig sein kann.

Wäre das Thallium bei der letzten Dampfdruckmessung dieses Versuches vollständig verdampft worden, so würde sich das Molekulargewicht zu 280 ergeben haben.

Das Atomgewicht von Thallium ist 200. Der Dampf muß also nach diesem Versuche weniger als 1,4-atomig sein.

Bei dem dritten Versuche gelang es, den Dampf im überhitzten Zustande zu erhalten.

Innerhalb der Versuchsfehler ist der Dampf einatomig.

Unter 4 (Tabelle VI) stehen die durch graphische Interpolation aus Fig. X erhaltenen Werte des Thallium-Dampfdruckes.

Nach der Clausiusschen Gleichung ergibt sich die Verdampfungswärme zu 27,93 Kal. und der Siedepunkt (bei 760 mm) zu 1663 ° C.

Bei Gelegenheit der Sublimation des Thallium in einer etwa 1 cm langen und 0,5 mm starken Quarzkapillare wurde beobachtet, daß der Dampf grün leuchtete, sobald das ganze Röhrchen in die Flamme gebracht und dadurch der Dampf in konzentriertem Zustande erhitzt wurde.

Mit einem Taschenspektroskop konnte die grüne Thalliumlinie deutlich gesehen werden.

Es ist wahrscheinlich, daß wir es hier mit einer monochromatischen Temperaturstrahlung des Thalliumdampfes zu tun haben[1]).

Versuche sind im Gange, diese Frage weiter aufzuklären.

Breslau, Physikalisches Institut der Universität, Juli 1911.

---

[1]) Seit Vollendung obiger Arbeit habe ich diese Vermutung bestätigt gefunden (siehe Phys. Zeit. 15. Dez. 1911).

# Lebenslauf.

Ich, George Ernest Gibson, geboren den 9. November 1884 als Sohn des Professors der Chemie John Gibson zu Edinburgh, genoß meine erste Schulbildung in Edinburgh an dem George Watson's College.

Darauf besuchte ich die Tertia des Gymnasiums zu Darmstadt und bereitete mich zu Hause durch Privatunterricht für das Preliminary Examination der Universität Edinburgh vor, das ich im Oktober 1901 bestand. Ich widmete mich nun an der Universität Edinburgh dem Studium der Chemie, Physik und Mathematik und bestand 1906 das Baccal. Scienc. Examen mit besonderer Auszeichnung in Chemie. Im Jahre 1908 bezog ich die Universität Breslau, um hier unter Professor Abegg Physikalische Chemie zu studieren. Nach seinem Tode habe ich mich der Physik zugewandt und bestand im August 1911 das Examen Rigorosum mit dem Prädikat „magna cum laude".

In Edinburgh hörte ich die Vorlesungen der Herren: Crum Brown, Chrystal †, Macgregor, Marshall, Taylor, Tweedie.

In Breslau: Abegg †, Kneser, Albert Ladenburg †, Lummer, Pringsheim, Sackur, Schaefer.

Die vorstehende Arbeit unternahm ich auf Anregung meines hochverehrten Lehrers, des verstorbenen Herrn Professors Dr. R. Abegg.

Nach seinem Tode gestattete mir Herr Professor Dr. O. Lummer, meine Arbeit im Physikalischen Institut der Universität fortzusetzen.

Für seine große Liebenswürdigkeit und für das Wohlwollen, welches er mir und meiner Arbeit stets entgegenbrachte, spreche ich ihm an dieser Stelle meinen herzlichen Dank aus.

Auch Herrn Professor Dr. E. Pringsheim danke ich für seine freundliche Anteilnahme an meiner Arbeit.